



ISFET 硝酸イオンセンサの試作と野菜の硝酸含量測定への応用

著者	伊藤 秀和, 脇田 慎一
雑誌名	野菜茶業研究所研究報告
巻	15
ページ	11-17
発行年	2016-03-25
URL	http://doi.org/10.24514/00001864

doi: 10.24514/00001864

ISFET 硝酸イオンセンサの試作と野菜の硝酸含量測定への応用

伊藤 秀和・脇田 慎一*

(平成 27 年 9 月 8 日受理)

Nitrate Ion Determination of Vegetables Using a Portable ISFET-Nitrate Ion Sensor.

Hidekazu Ito and Shin-ichi Wakida

I 緒 言

硝酸イオンはメトヘモグロビン血症等発生との関連が議論されるようになった (Santamaria, 2006). ヒトが摂取する硝酸イオンの 5~9 割は野菜由来といわれ (孫ら, 1996), 葉菜類に多い (山下, 2002). 硝酸イオンの定量法は主にイオンクロマトグラフィー (Ito ら, 2005), 硝酸イオン電極 (伊藤, 2009), 小型反射式光度計等 (Ito ら, 2003) がある.

先に, 野菜試料における硝酸イオンの測定法に関して平板型硝酸イオン電極を用いる方法の妥当性について報告した (伊藤, 2009). 平板型硝酸イオン電極を用いる方法の特徴として, 比較的安価で, 実験室のみならず現場でも栄養診断等の利用が可能であり, 定量可能な濃度域が広く, 野菜類の汁液を希釈せずに定量可能で希釈誤差が発生せず, 労力や硝酸イオン精製コスト削減が可能となる. また, イオン電極はベースラインが変動するため, 精度の高い測定には較正が欠かせないが, 平板型硝酸イオン電極では必要に応じて機器本体の較正を行うことができる. 平板型硝酸イオン電極を用いた野菜試料の測定値をノンサプレッサイオンクロマトグラフィー (IC) による硝酸イオン定量値を参照値として検討した結果, 広い濃度範囲で両者の定量値は良く一致し, 妥当性の高いことを示した.

平板型硝酸イオン電極を用いた場合には, 測定開始直後から指示値が低下するケースが多いため, 指示値が 7 分間変わらない時の値を読み取ることが適切であることを

前報において報告した (伊藤, 2009).

平板型硝酸イオン電極を利用した野菜汁液の定量法には多くのメリットがあるが, 測定開始直後は指示値が変動しやすく誤差原因となるリスクがある. そこで, 指示値が速やかに安定する新たな定量法の検討を行うこととした. 半導体技術を用いたイオンセンサは, 従来のイオン選択性電極 (Ion selective electrode : ISE) に対し, イオン感応性電界効果トランジスタ (Ion-Sensitive Field-Effect Transistor : ISFET) と呼ばれる. 両者は典型的な電位差分析法であり, 比較電極と組み合わせて電池を構成させて起電力を測定することによりイオン濃度 (活量) を測定する. ISFET においてイオン選択性膜の導電性は必ずしも必要ではないので pH 応答材料として絶縁体の酸化タンタル等が使われている. 絶縁体材料は電気抵抗が高いので従来の ISE に使用出来ないが, ISFET の電荷検出機能は絶縁体を介した電場に基づく電界効果による高入力抵抗が特長であり, 絶縁体でも薄膜にすれば使用可能となる. 一般的に, イオン感応膜に薄膜を用いた ISFET センサの応答速度は従来のイオン電極よりも速い (春田ら, 1995). この ISFET 技術による pH 計は市販されている.

脇田ら (1989) はポリ塩化ビニルをプラスチック膜化材料とする硝酸イオン選択性電界効果トランジスタの長寿命化を達成した. また, 脇田らは ISFET を利用した硝酸イオンセンサを試作し, 雨水 (Wakida ら, 2007) や唾液中の硝酸イオン (脇田ら, 2011) を測定した. 農業分野では, 水耕液中の肥料成分 (Gieling ら, 2001) や土壌 (Artigas ら, 2001)

を測定した報告があるが、硝酸イオン濃度の高い野菜試料への適用は見あたらない。

そこで、速やかに指示値が安定することが期待される ISFET を利用した硝酸イオンセンサを試作し、野菜汁液測定への適用を試みた。

II 材料および方法

1 野菜試料

市販の結球レタス（以下レタス）4 試料、キャベツ 1 試料、ハクサイ 3 試料、チンゲンサイ 1 試料、ホウレンソウ 1 試料およびコマツナ 1 試料を供した。前報（伊藤, 2009）と同様に、搾汁が容易で搾汁率の高い茎を主な対象とした。レタス茎 ($n = 2$, 下から 1.5 cm) およびハクサイ葉柄 ($n = 3$, 直径 40 mm のコルクボーラーを使って切り抜いたもの) はプラスチック製のニンニクおろし器を使ってすりおろした後に遠心分離（国産遠心器（株）製 H-103N, 3000 回転, 10 分間）した。チンゲンサイ葉柄 ($n = 1$, 直径 40 mm のコルクボーラーを使って切り抜いたもの) およびキャベツ茎 ($n = 1$) はセラミック製のおろし器を使ってすりおろした。ホウレンソウ ($n = 1$) およびコマツナ葉柄 ($n = 1$) は基部から約 5 mm の長さに切断後、ニンニク搾り器を使って搾汁した。レタス可食部 ($n = 2$) はジューサーミキサー（National MJ-C36）のミキサー機能を使って破碎後、遠心分離（3000 回転, 10 分間）して汁液を得た。得られた野菜汁液は孔径 0.2 μm のディスポーサブルフィルター（Advantec, DISMIC-25CS020）を通した後に -20°C で凍結保存し、適宜解凍して各測定に供した。

2 ISFET 硝酸イオンセンサの試作

新電元工業（株）製の ISFET pH 計（型式 KS723）に硝酸イオン選択性膜を貼り付けて硝酸イオンセンサ試作器（以下、「ISFET 試作器センサ」とする）とした（図 1）。硝酸イオン選択性膜の組成は、イオン感応物質：bis (bathocuproin)-copper (I) nitrate ($[\text{Cu}(\text{BCP})_2]\text{NO}_3$)（Hara ら, 1994）5%, 可塑剤（液膜溶媒）：2-nitrophenyldodecylether (NPDDE（同仁化学, 現在は非売品））（Wakida ら, 2007）65%, プラスチックとして固定するための物質：塩化ビニルポリマー（PVC, 重合度約 1020, キンダ化学（株））30% の組成でテトラヒドロフラン約 1 mL に溶解した。この硝酸イオン測定用のカクテルをセンサ部にパスツールピペットを使ってキャストし、一晚室温で乾燥後に供試した（Wakida ら, 2007）。実験終了後に膜をはがしてデジタル

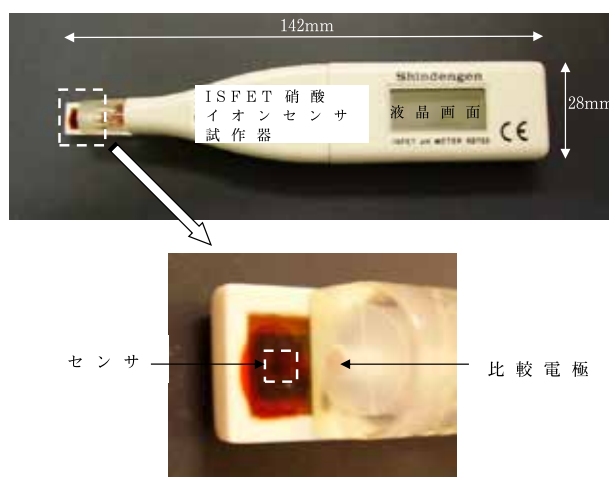


図-1 ISFET を利用した硝酸イオンセンサ試作器（ISFET 試作器センサ）

ノギス（株）ミットヨ製デジマチックキャリパ CD-15CP）を用い膜厚を測定した結果、約 0.07mm であった。比較電極はアイスフェトコム（株）製 R2K712 を使用した。

3 ISFET 試作器センサを用いる硝酸イオン定量

和光純薬工業製の特級硝酸カリ試薬を用いて硝酸イオン濃度 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の標準液を 1 L のメスフラスコを用いて調整し、適宜希釈して使用した。ISFET 試作器センサを用いた測定手順を表 1 に示す。標準液や野菜汁液の測定前に、フマル酸 0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の水溶液をセンサ部に浸すことにより洗浄し、4 および 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の標準液を使って 2 点校正した。検量線は濃度の異なる標準液 ($n = 9$) を測定し Microsoft 製 Excel2013 を用いて作成した。測定時の試料容量は 50 μL とし、被験液の蒸発を防ぐために、本体に付属のキャップを装着した。被験液 50 μL をセンサ部に浸した後、液晶画面指示値が 3 分間安定した時の値を測定（定量）値とした。

4 IC を用いる硝酸イオン定量

HPLC 装置は日本分光製を使用した。カラムは Shodex IC I-524A（専用プレカラム Shodex IC IA-G を接続, 昭光通商（株））, 溶離液は 1 mM フタル酸 (pH4.3)・1 mL/min, カラム温度は 40 $^{\circ}\text{C}$, 検出は電気伝導度検出器（Shodex IC CD-4, 昭和電工（株））を使用し、極性は+に設定した。被験液を 100 倍希釈後、20 μL を注入し、1 点検量線法により定量値を算出した（Ito ら, 2005）。

5 ISE を用いる硝酸イオンの定量

（株）堀場製作所製平板型硝酸イオン電極 C-141 の更新機種

であるコンパクト硝酸イオンメーター (twin NO_3^- , B-343) を用いて被験液量は 50 または 100 μL とし、添付の 0.150 および 2 gL^{-1} の硝酸カリ水溶液を使って 2 点較正した。前報 (伊藤, 2009) に準じて測定時は被験液の蒸発を防ぐために付属のカバーをし、指示値が 7 分間安定した時の値を読み取って測定 (定量) 値とした。センサ部は蒸留水に浸すことにより洗浄した。

6 pH の測定

ポケット pH 計 (アイスフェトコム(株)製 S2K922) を用いて被験液量は 50 μL とし、測定時には被験液の蒸発を防ぐために本体に付属のキャップを装着し、和光純薬工業製の pH6.86 および 4.01 の標準緩衝液を使って 2 点較正した。指示値が 2 分間安定した時の値を読み取って測定値とした。センサ部は蒸留水に浸すことにより洗浄した。本機器は ISFET を利用した pH 計である。

7 統計解析

野菜試料 ($n = 10$) における IC を用いる硝酸イオン定量値と ISFET 試作器センサを用いる硝酸イオン定量値はペアの t 検定にかけた (池ヶ谷ら, 1988; 伊藤, 2009)。

III 結果および考察

1 ISFET 試作器センサを用いる測定手順

ISFET 試作器センサの洗浄液に関して、当初は前報 (伊藤, 2009) 同様に蒸留水を使用していたが、標準液測定後にベースライン (指示値) が高いまま元に戻りにくく再現性のある測定値が得られなかったので他の洗浄液を検討した。ベースラインが元に戻りにくい原因は硝酸イオンと電気的に同じ方向に反応する陰イオンと考えられる。そこで、水溶液中で陰イオンを生成するフマル酸の 0.1 gL^{-1} 水溶液を使用した結果、ベースラインをほ

ぼ元の値に戻すことが可能となり再現性のある測定値が得られるようになった。ベースラインが元に戻りにくい場合は再度 2 点較正を行った。以上の操作 (表 1) が測定精度を良好にしたと考えられる。

2 ISFET 試作器センサの検量線の作成

ISFET 試作器センサで 0.15 から 8.5 gL^{-1} の標準液 ($n = 9$) を測定し、硝酸イオン濃度と ISFET 試作器センサ測定値に決定係数 $R^2 = 0.996$ および次式 (検量線) (図 2) を得た。

試作器の測定値 =

$$0.97 \times \log_e (\text{自然対数}) (\text{硝酸イオン濃度 } (\text{gL}^{-1})) - 1.14$$

図 2 に示したように、濃度が高くなるほど活量係数が小さくなり相対的に感度が低くなる。

3 ISFET 試作器センサおよび ISE を用いる指示値の経時変化

ISFET 試作器センサを用いて指示値が 3 分間安定するまでの経時変化および ISE を用いて指示値が 7 分間安定

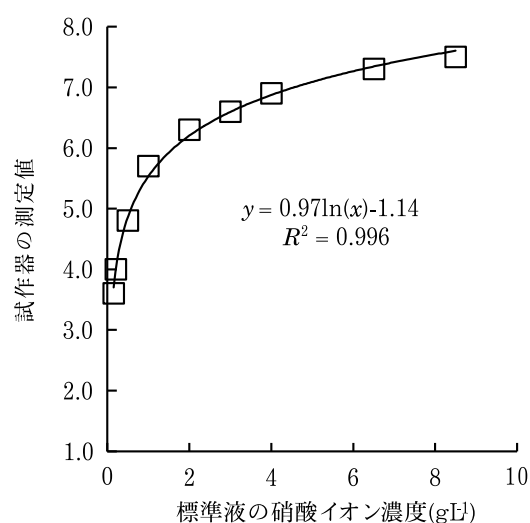


図 2 ISFET 試作器センサの硝酸イオン検量線

表 1 ISFET 試作器センサを用いる野菜中硝酸イオン濃度測定手順

- ① 0.1 gL^{-1} フマル酸水溶液でセンサおよび比較電極 (図 1) を 2~3 分間浸して洗浄 (2 回)
- ② 高濃度標準液 (4 gL^{-1}) を浸し、指示値が 3 分間安定したらキャリブレーション
- ③ 0.1 gL^{-1} フマル酸水溶液で 2~3 分間浸して洗浄 (3 回)
- ④ 低濃度標準液 (0.2 gL^{-1}) を浸し、指示値が 3 分間安定したらキャリブレーション
- ⑤ 0.1 gL^{-1} フマル酸水溶液で 2~3 分間浸して洗浄 (2 回)
- ⑥ 試料の測定 (指示値が 3 分間安定したら読みとって測定 (定量) 値とする)
- ⑦ 0.1 gL^{-1} フマル酸水溶液で浸して 2~4 回洗浄、終了時はさらに蒸留水で浸して洗浄 (2 回)

* 各液量は 50 μL

するまでの経時変化を図3に示す。前報（伊藤，2009）ではISEを用いる時に実験上指示値が7分間安定した時の値を測定値として採用したため、指示値が7分間安定するまでの経時変化を示し、また、経時変化を直接出力できないため、特にISEの測定開始直後の最も変化する部分は除いた。ISFET試作器センサではISEと比較すると硝酸イオン濃度に関わらず速やかに指示値が安定するので、測定者によらずに正確な測定が期待される。一方、ISEでは測定開始3分後までに最も指示値が変化しやすく、野菜試料のみならず標準液においても濃度が高くなる程、安定するまでの時間が長くなる傾向がある。ISEでは、高濃度校正液（ 2 gL^{-1} ）と同様の濃度では測定値が速やかに安定する場合があったが、3分間安定する時間を調べてもコマツナ茎被検液で15分、ハウレンソウ茎被検液で17分、レタス茎2被検液で7分を要し、測定値はそれぞれ各1, 1, 0.2 gL^{-1} 低下した。

4 ISFET 試作器センサを用いる野菜試料の測定

ISFET試作器センサを用いる測定は1試料あたり3から4分程度であり、平板型硝酸イオン電極と比較すると測定値が速やかに安定する（伊藤，2009）。

野菜試料（ $n=10$ ）におけるICを用いる定量値とISFET試作器センサを用いる定量値との間には、1%水準で有意な相関係数（ 0.99^{**} ）が得られた。加えて、両者の定量値をペアのt検定にかけた結果、有意差は認められず、両者の定量値は良く一致する（図4）。

5 ISE を用いる標準液および野菜試料の測定

（株）堀場製作所製の平板型硝酸イオン電極（C-141）（従

来のISE）はマイナーチェンジしてtwin NO_3^- 、B-343となった。そこで、本試験においてはB-343を用いて測定した。ISFET試作器センサと同様に 0.15 から 8.5 gL^{-1} の標準液（ $n=9$ ）を測定し、硝酸イオン濃度と測定値との間に決定係数 $R^2=0.999$ と試作器同様の高い相関係数を得た。また、試作器と同様に濃度が高くなるほど活量係数が小さくなり相対的に感度が低くなる（図5）。なお、標準液および野菜汁液の測定値（図3, 5, 表2）は濃度が高くなる程、実際の濃度より低くなったが、試料の硝酸イオン濃度が高くなるほど、低くなる測定値は、前報同様に低濃度標準液を工夫して校正すれば改善可能である（伊藤，2009）。

本試験においては校正する際に、ISFET試作器センサ

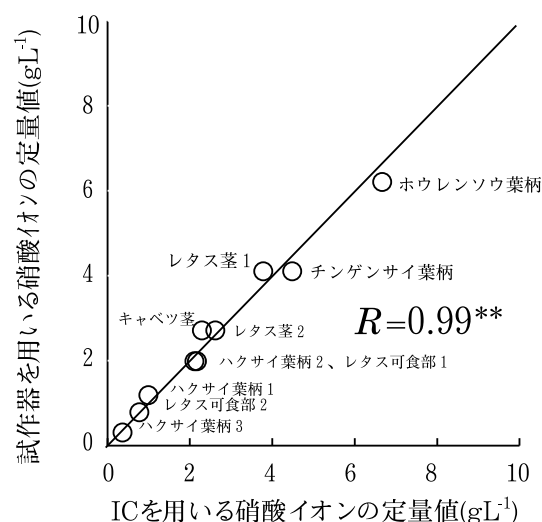


図-4 野菜試料におけるICを用いる定量値とISFET試作器センサを用いる定量値の関係
(グラフ中の斜線は $X=Y$ を示す。両値の相関係数(R)は 0.99^{**} ($n=10$)、ペアのt検定で有意差無し。)

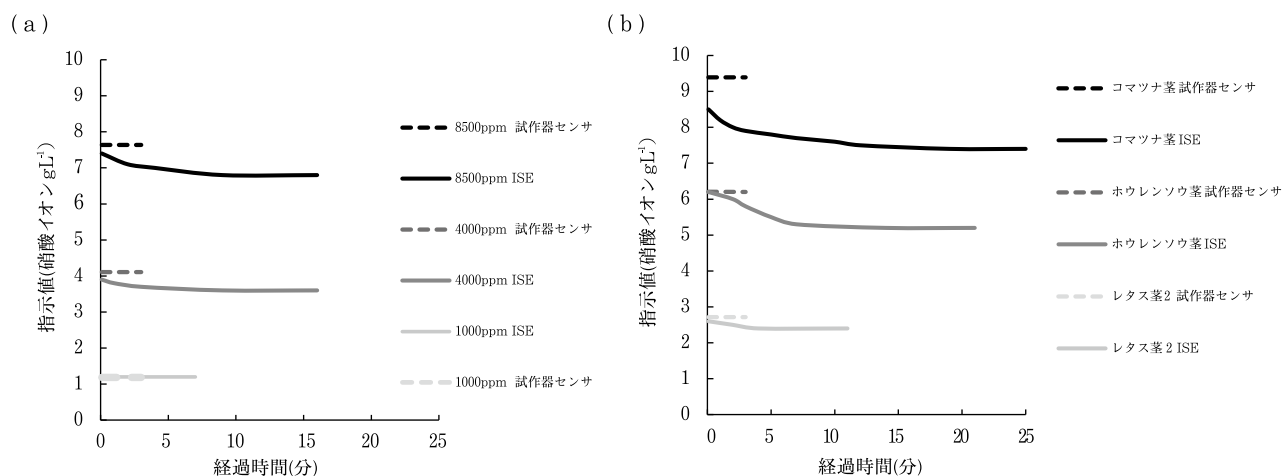
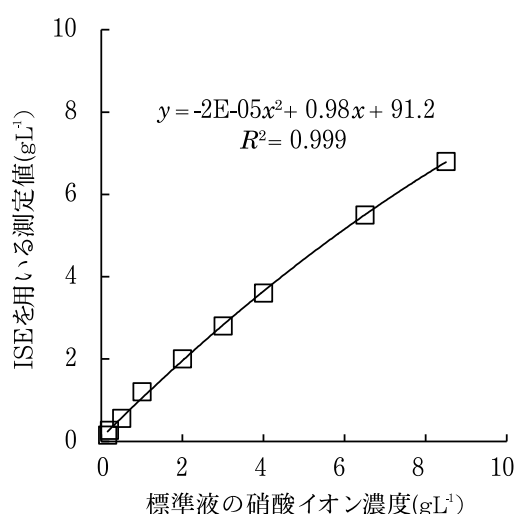


図-3 ISFET試作器センサおよびISEによる指示値の経時変化 (a) 標準液 (b) 野菜試料
(ISFET試作器センサは指示値が3分間安定するまでの経時変化、ISEは指示値が7分間安定するまでの経時変化)



図－5 標準液の硝酸イオン濃度と ISE を用いる硝酸イオン測定値との関係

と統一して特段の工夫はしなかった。その結果、ISE と異なり ISFET 試作器センサでは図 2, 3 および 4 に示すように標準液および野菜試料において精度の高い測定値を得ることができた。

6 ISFET 試作器センサ, IC, ISE の定量値および pH の相関関係

野菜汁液中硝酸イオンの各定量値と pH を表 2 に示す。ISFET 試作器センサは ISFET を利用した pH 計に硝酸イオン感応膜を固定化して試作したので、ISFET を利用した pH 計を用いて pH を測定し、各硝酸イオンの定量値との相関を調査した。その結果、IC、試作器および ISE を用いる硝酸イオン定量値と pH との相関関係はいずれも明確に無相関といえる（表 3）。

IC、ISE および ISFET 試作器センサを用いる硝酸イオン定量値における 2 項目間の相関はどれも高かった（相関係数 0.99 **, 表 3）。このことは、ISE と試作器の両方とも硝酸イオンを選択性高く定量でき、試作器は従来の ISE と同等の精度で硝酸イオンを定量できたことを意味する。

今回は精度の高い厳密に規定された実験を実施するために、前報（伊藤，2009）に準じて ISE の指示値が 7 分間安定した場合に測定値として採用したが、現段階では測定直後の指示値を測定値として採用することを必ずしも否定するのではない。実際に、測定開始直後のやや落ちてきた指示値と IC の定量値との相関係数は 0.99 であり、センサ部を交換するなどして精度の高い測定ができたためと考えられる。しかし、ISE 電極部の反応が

表－2 野菜試料における IC, ISFET 試作器センサ, ISE を用いる硝酸イオンの定量値および pH

試料	硝酸イオンの定量値 (g/L ⁻¹)			pH
	IC	試作器	ISE	
ハクサイ葉柄1	0.994	1.200	0.880	5.85
ハクサイ葉柄2	2.170	2.000	2.000	5.80
ハクサイ葉柄3	0.361	0.310	0.330	5.73
レタス茎1	3.780	4.100	3.200	6.26
レタス茎2	2.600	2.700	2.400	6.70
レタス可食部1	2.110	2.000	1.900	5.91
レタス可食部2	0.776	0.780	0.910	6.20
キャベツ茎	2.290	2.700	2.300	6.78
チンゲン菜葉柄	4.480	4.100	3.800	5.35
ホウレンソウ葉柄	6.670	6.200	5.200	5.82

表－3 野菜試料における測定項目間の相関係数

	硝酸イオンの定量値			pH
	IC	試作器	ISE	
IC	1			
試作器	0.99	1		
ISE	0.99	0.99	1	
pH	-0.17	-0.06	-0.11	1

鈍くなると指示値が低下しにくくなり IC の定量値よりも高くなりやすい（Ito ら，2003）ので、ISE 電極部の交換時期が不明な場合には、ある程度長い測定時間を設定した方がよい。加えて、前述のように測定開始直後は指示値の変化が激しいため、実験においては厳密に測定法を規定しておく必要がある。

7 誤差原因及び今後の方向性

アニオン電極に用いられるイオン感応物質（交換体）の選択性は、特定イオンとの強い錯形成能を利用するカルシウム電極とは異なり、下記に示すホフマイスター系列に従うことが知られているが、アルキル基などの立体的障害により選択性を多少コントロール可能である（春田ら，1995）。



前報（伊藤，2009）で、キャベツ茎が +0.849 g/L⁻¹ という比較的大きな誤差を発生し、誤差要因の一つとして被験液に含まれるチオシアン酸イオンが考察された。本試験においてもキャベツ茎を供試したが +0.421 g/L⁻¹ の誤差であり、前報ほど大きな誤差は発生しなかった（表 2）。このように、今回の実験では誤差が小さかったため、

誤差原因を明らかにすることはできなかったが、野菜では栽培法や収穫時期により成分含量が異なる場合のあることは周知の事実であるので、誤差原因に関しては今後の取り組みが必要である。

以上の結果から今後の実用化が期待され、その際にはより多くの野菜試料で検討し、被験液中に含まれている様々な成分に注目することにより適用範囲をより明確にできると思われる。また、濃度が高くなる程、感度が低くなるので、自動的にイオン活量を補正する機構の搭載が望ましい。洗浄に時間を要するので、洗浄時間の短縮も期待したい。

IV 摘 要

イオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET) を利用した硝酸イオンセンサを試作し、野菜試料への適用を試みた。測定開始後、従来の硝酸イオン電極 (ISE) と比較して指示値は速やかに安定するので、測定者によらずに客観的かつ妥当性の高い定量値が得られることが期待される。また、平板型硝酸イオン電極のように、校正に使う低濃度標準液に特段の工夫をする必要は無い。定量値はノンサプレッサイオンクロマトグラフィー (IC) を用いる定量値と良く一致した。ISFET を利用した pH 計に硝酸イオン感応膜を固定化した試作器であったが、野菜試料において pH とは無関係に ISE と同様の精度で硝酸イオンを定量可能であった。平板型硝酸イオン電極同様、微量 (50 μ L) で測定可能であり、野菜汁液を希釈せずに定量可能であるので希釈誤差は発生しない。

引用文献

- 1) Artigas, J., A., Beltran, J., Alonso, J., Bartoli, C., Jimenez, J., Munoz, R., Mas and C., Dominguez (2001): Application of ISFET based sensors to soil analysis. *Acta Hort.*, **562**, 287-294.
- 2) Gieling, T.H., J.F.J., Engbersen and J.J.W., Westra (2001): Chemically modified field effect transistors to monitor ion concentration in nutrient solutions. *Acta Hort.*, **562**, 413-421.
- 3) Hara, H., K., Takahashi and H., Ohkubo (1994): Nitrate ion-sensitive field effect transistor based on bis(bathocuproin)-copper (I) nitrate dissolved in solid solvents. *Analytica Chimica Acta*, **290**, 329-333.
- 4) 春田正毅・鈴木義彦・山添昇 (1995): センサ先端材料のやさしい知識. 107-135. オーム社, 東京.
- 5) 池ヶ谷賢次郎・高柳博次・阿南豊正・岩元陸夫・魚住純・西成勝好・趙来光 (1988): 近赤外分光法による煎茶およびまっ茶の全窒素・カフェイン・全遊離アミノ酸類・テアニンおよびタンニンの定量. 野菜茶試研報., **B2**, 47-90.
- 6) 伊藤秀和 (2009): 平板型硝酸イオン電極による野菜汁液中硝酸イオンの定量. 土肥誌, **80**, 396-398.
- 7) Ito, H., H., Horie, Y., Nagai, K., Ippoushi and K., Azuma (2003): The determination of nitrate in spinach and Japanese radishes by RQflex, portable ion electrode (pIE), high performance liquid chromatography (HPLC) and high performance capillary electrophoresis (CE). *Acta Hort.*, **604**, 545-548.
- 8) Ito, H., H., Kiya and H., Horie (2005): Simultaneous analysis of nitrate and major organic acids in spinach using ion chromatography (IC). *Acta Hort.*, **687**, 369-370.
- 9) Santamaria, P. (2006): Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation. *J. Sci. Food Agri.*, **86**, 10-17.
- 10) 孫尚穆・米山忠克 (1996): 作物体の硝酸の生理, 集積, 人の摂取. 農業及び園芸, **71**, 1179-1182.
- 11) 脇田慎一・宮道隆・渋谷康彦・村井康二・福士恵一・林祐司 (2011): 生体成分計測用バイオ FET の研究開発 (VII) 被験者全唾液計測の予備的検討. *Chemical Sensors*, **27**, supplement B, 116-118.
- 12) Wakida, S., T., Okumura, Y., Shibutani and J., Liu (2007): Highly sensitive nitrate-sensing materials for ion-selective field-effect transistors for single-drop rain analysis. *Sensors and Materials*, **19**, 235-247.
- 13) 脇田慎一・山根昌隆・川原昭宣・高須賀さほり・東国茂 (1989): ポリ塩化ビニルをマトリックスとする硝酸イオン選択性電界効果トランジスタの長寿命化. 分析化学, **38**, 510-514.
- 14) 山下市二 (2002): 野菜の硝酸. 食衛誌, **43**, J12-J15.

Nitrate Ion Determination of Vegetables using a Portable ISFET-Nitrate Ion Sensor

Hidekazu Ito and Shin-ichi Wakida*

Summary

We prepared a prototype of the ion sensitive field effect transistor (ISFET)-nitrate ion sensor for vegetables using copper (I) complex as a nitrate ion-sensing material, 2-nitrophenyldodecyleher (NPDDE) as a liquid membrane material (platicizer) and poly(vinyl chloride) (PVC) as a conventional membrane material. The above-mentioned tetrahydrofran (THF) solution was casted onto the gate part of the ISFET- pH instrument, THF was evaporated at room temperature. The water solution of fumarate was dropped on the gate and reference electrode to wash. The water solution of potassium nitrate was measured and the calibration was developed. Juice of vegetable samples was collected and filtrated with a disposable filter (pore size 0.2 μm). Measuring times of the instrument were shorter than a conventional, card-shaped nitrate ions selective electrode (ISE). The instrument showed almost identical accuracy with a commercialized nitrate ISE, a high correlation ($n=10$, $R=0.99^{**}$) with ion chromatography, and no correlation with pH.